

Int. Cl.:

C 09 d, 3/86

(5)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



11
19
3

(52)

Deutsche Kl.: 22 g, 3/86

(10)
(11)
(21)
(22)
(23)
(24)

Offenlegungsschrift 2 224 129

Aktenzeichen: P 22 24 129.8

Anmeldetag: 17. Mai 1972

Offenlegungstag: 11. Januar 1973

Ausstellungsriorität: —

(30)
(31)
(32)
(33)
(34)

Unionspriorität

Datum: 30. Juni 1971

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 158524

(35)
(36)
(37)
(38)
(39)

Bezeichnung: Überzugsmasse

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Groening, H. W., Dipl.-Ing.; Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Scott, Joseph David, Philadelphia; De Tommaso, Gabriel Louis, Lansdale; Pa. (V. St. A.)

DT 2 224 129

DIPL.-ING. HANS W. GROENING
DIPL.-CHEM. DR. ALFRED SCHÖN
PATENTANWÄLTE

2224129

3

S/R 14-73

Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa. 19105/USA

Überzugsmasse

Eine Vielzahl von Überzugs- und Anstrichprodukten auf der Basis von wässrigen Dispersionen von Polyvinylestern, Polyacrylaten oder Polymethacrylaten, welche die üblichen Pigmente, wie beispielsweise TiO_2 , Zinkoxyd oder gefärbte Pigmente neben anderen Bestandteilen enthalten, wird zum Anstreichen von Holz- oder Metalloberflächen, den Fassaden von Gebäuden oder sogar zur Herstellung von beschichteten Papieren verwendet. Die Produkte auf der Basis von Dispersionen von Polyvinylestern, beispielsweise diejenigen Produkte, die auf Vinylacetat oder -propionat basieren, welche und/oder die üblichen Additive enthalten, fliessen besonders gut, wenn sie Polyvinylalkohol als Schutzkolloid enthalten.

Die Anstrich- und Überzugsmassen auf der Basis von wässrigen Dispersionen von feinverteilten Polyacrylaten oder Polymethacrylaten fliessen und verlaufen beträchtlich weniger gut als

Pigmente

209882/0978

die entsprechenden Produkte auf der Basis von Dispersionen von Polyvinylestern, die Polyvinylalkohol als Schutzkolloid enthalten. Um diese Eigenschaft zu verbessern, wurden Eindickungsmittel, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Zelluloseäther, wie z.B. Methylcarboxymethyl- oder Hydroxyethylzellulose, sowie Polyacrylate, beispielsweise Natriumpolyacrylat verwendet (vgl. "Farbe und Lacke", 1964, Nr. 1, Seiten 29-35). Dabei erhält man Polyacrylester-Anstriche auf Wasserbasis, die etwas besser fliessen und verlaufen, wobei jedoch derartige Additive nicht die Fliess- und Verlaufeigenschaften bewirken, wie sie bei Produkten auf der Basis von Polyvinylester-Dispersionen festgestellt werden, die Polyvinylalkohol enthalten, der vor der Emulsionspolymerisation des Vinylesters zugesetzt wird.

Für diesen Zweck wurde häufig Kasein wässrigen Anstrich- oder Überzugsmassen auf der Basis von wässrigen Dispersionen von Alkylpolyacrylaten oder Polymethacrylaten zugesetzt (vgl. "Official Digest", Band 32, Nr. 424, Seite 706). Auf diese Weise werden Anstrich- und Überzugsmassen erhalten, die sich so gut wie die entsprechenden Produkte auf der Basis von Polyvinylester-Dispersionen auftragen und verteilen lassen, allerdings handelt es sich bei dem eingesetzten Kasein um ein Naturprodukt, dessen Eigenschaften Schwankungen ausgesetzt sind. Bei einer Behandlung in der üblichen Weise mit Alkalien besteht eine Neigung zur Zersetzung, wobei ferner die Gefahr eines Befalles durch Mikroorganismen gegeben ist.

Es wurde vorgeschlagen (vgl. BE-PS 727 987), Anstrich- und Überzugsmassen auf der Basis von wässrigen Dispersionen von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten, welche die üblichen Pigmente und anionischen und/oder nicht-ionischen Emulgiermittel enthalten, zur Erzielung verbesserter Fliess- und Verlauf-eigenschaften folgende Bestandteile zuzusetzen:

- a) Ein Alkali- oder Ammoniumsalz einer (C_{12} - C_{20})-Fettsäure mit einer monoolefinischen Unsatigung und/der Türkischrot-Öl;
- b) ein Produkt, das bei der Addition von 20 - 30 Mol Äthylenoxyd an einen (C_{14} - C_{20})-Fettalkohol mit monoolefinischer Unsatigung erhalten wird; und
- c) ein Homopolymeres aus N-Vinylpyrrolidon (NVP) oder ein wasserlösliches Copolymeres aus NVP und 10 - 45 Gewichts-% eines Vinylesters, wie beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, wobei die NVP-Polymeren K-Werte (bestimmt gemäß H. Fikentscher, Cellulose Chemie, Band 13, 1932, Seite 58) zwischen 60 und 120 und insbesondere zwischen 80 und 100 aufweisen. Die Menge an einem derartigen NVP-Polymeren, die in der Anstrich- oder Überzugsmasse verwendet wird, liegt im allgemeinen zwischen 1 und 5 Gewichts-%, bezogen auf die Masse.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass wässrige pigmentierte Überzugsmassen, insbesondere Anstriche auf der Basis von Wasser, die auf Alkylpolyacrylat- oder Polymethacrylat-Emulsionspolymeren als Hauptbindemittelkomponente basieren, durch die Zugabe von ungefähr 0,1 - 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Überzugsmasse, eines wasserlöslichen Copolymeren aus NVP und 5 - 45 Gewichts-%, bezogen auf das Copolymerengewicht, Äthylacrylat (ÄA) mit einem K-Wert von 50 - 130 flüssig und verlaufend gemacht werden können. Bevorzugte Copolymeren besitzen einen K-Wert zwischen 75 und 110. Werden die NVP/ÄA-Copolymeren für diesen Zweck verwendet, dann stellt es sich in überraschender Weise als unnötig heraus, ein Salz einer olefinisch ungesättigten (C_{12} - C_{20})-Fettsäure, wie beispielsweise Natriumoleat, und ein Kondensat aus 20 - 30 Mol Äthylenoxyd mit einem olefinisch ungesättigten (C_{14} - C_{20})-Fettalkohol, wie beispielsweise den Alkohol, der aus Walratöl erhalten wird, zuzusetzen, so wie dies dann erforderlich ist, wenn NVP/

Vinylester-Copolymere gemäss der BE-PS 727 987 zugesetzt werden.

Ferner bewirken die erfindungsgemässen Eindickungsmittel nicht nur ein verbessertes Fliessen und Verlaufen im Vergleich zu pigmentierten dispergierten Acrylester-Polymermassen, die unter Verwendung der üblicherweise eingesetzten HydroxyMethylzellulose-Eindickungsmittel hergestellt werden, falls die Teilchengrösse des dispergierten Polymeren zwischen ungefähr 0,35 bis zu ungefähr 1μ schwankt, vielmehr besitzen die neuen eingedickten Massen auch dann bessere Verlaufeigenschaften, wenn die Teilchengrösse des dispergierten Polymeren nur $0,1 - 0,3 \mu$ beträgt. In diesem Bereich liefern Zelluloseäther-Eindickungsmittel schlechte rheologische Eigenschaften.

Zur Herstellung der neuen Überzugsmassen und Anstrichmittel kann man wässrige Dispersionen typischer Polyacrylsäureester und/oder Polymethacrylsäureester verwenden, wie sie in üblicher Weise zur Herstellung von Anstrichmitteln und anderen Überzugsmassen eingesetzt werden. Diese Polyacrylate oder Polymethacrylate werden im allgemeinen bei der Emulsionspolymerisation eines oder mehrerer Ester von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Alkanolen mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit anderen Comonomeren, erhalten. Vorzugsweise werden die Polymeren verwendet, die aus Methylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat und n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat und/oder Äthylmethacrylat erhalten werden. Die Comonomeren, die häufig in Mengen zwischen 10 und 45 Gewichts-% bezüglich des Copolymerengewichtes polymerisiert werden, sind beispielsweise die Vinyl-ester, z.B. Vinylacetat oder -propionat, die aromatischen Vinylverbindungen, beispielsweise Styrol oder Vinyltoluol, die Vinyl-halogenide, wie z.B. Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, sowie die Nitrile von α,β -olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylnitril. Man kann auch kleine Mengen, beispiels-

weise 1 - 10 Gewichts-% des Copolymeren, Mono- und Dicarbonsäuren mit α,β -monoolefinischer Unsaturation sowie 3 - 5 Kohlenstoffatomen verwenden, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie ihre Amide und N-Methylolamide.

Die wässrigen Polyacrylat- oder Polymethacrylat-Dispersionen können in der üblichen Weise hergestellt werden, beispielsweise nach dem Verfahren, welches in der US-PS 2 795 564 beschrieben wird, wobei man auf die üblichen freie Radikale liefernden Katalysatoren, wie beispielsweise Alkali- oder Ammoniumpersulfat, zurückgreifen kann und gegebenenfalls auch übliche Emulgiermittel, die entweder anionisch oder nicht-ionisch sein können, zusetzen kann. Die durch Emulsionspolymerisation der Monomeren erzeugten Polymerendispersionen sind vorzugsweise feinverteilt und weisen nur einen geringen Gehalt an Schutzkolloiden ausser dem eingesetzten NVP/ÄA-Copolymeren auf oder enthalten kein derartiges anderes Schutzkolloid. Die Teilchengrösse des Polymeren in der Dispersion kann zwischen ungefähr 0,1 und ungefähr 1 μ schwanken. Die überraschendste Verbesserung der Fliess- und Verlaufeigenschaften wird jedoch dann erzielt, wenn die durchschnittliche Teilchengrösse des dispergierten Acrylpolymeren ungefähr 0,35 bis 0,55 μ beträgt. Der Gehalt an Schutzkolloiden mit Ausnahme des erfindungsgemässen NVP/ÄA-Copolymeren liegt vorzugsweise unterhalb 2 Gewichts-%. Der Gehalt an festem Acrylpolymeren schwankt im allgemeinen zwischen 40 und 60 %.

Man kann die üblichen Pigmente und Additive in den neuen Anstrich- oder Überzugsmassen verwenden, beispielsweise TiO_2 , Zinkoxyd, Bleiweiss, Calciumcarbonat, Kaolin, Talc, Kalk etc., und zwar in den üblichen Mengen. Die Pigmente oder Füllstoffe liegen im allgemeinen in Mengen zwischen 5 und 60 und vorzugsweise zwischen 10 und 40 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht

8
2224129

- 6 -

der Anstrich- oder Überzugsmasse, vor. Man kann auch die üblichen Mengen an anderen ergänzenden Additiven zusetzen, beispielsweise Dispergierungsmittel, Weichmacher sowie Antischäumungsmittel.

Die Überzugs- und Anstrichprodukte gemass vorliegender Erfindung sind mit keinen Lagerungsproblemen behaftet. Sie fliessen und verlaufen in ausgezeichneter Weise und lassen sich sehr gut auftragen und ausbreiten. Ihre Fliess- und Verlaufeigenschaften sind beispielsweise mit den Eigenschaften von Anstrichen vergleichbar, die auf Polyvinylester-Dispersionen basieren und Polyvinylalkohol als Schutzkolloid enthalten. Sie sind bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Verseifung den bekannten Produkten überlegen. Im Vergleich zu Anstrichen auf der Basis von wässrigen Dispersionen von Acryl-esterpolymeren, welche die in üblicher Weise eingesetzten Schutzkolloide, insbesondere Hydroxyäthylzellulose, die am häufigsten eingesetzt wird, enthalten, besitzen die erfindungsgemässen Überzugsmassen gute Fliess- und Verlaufeigenschaften, insbesondere dann, wenn die durchschnittliche Teilchengrösse des Polymeren ungefähr $0,35 - 0,55 \mu$ beträgt. Sie sind auch wesentlich weniger empfindlich gegenüber einem Befall durch Pilze als Anstrichprodukte, welche auf ähnlichen Bindemitteln basieren und Kasein enthalten.

Pigmentmassen, welche in Innen- und Aussenanstrichen für Häuser verwendet werden, enthalten gewöhnlich deckende weisse Pigmente sowie andere Farben und werden gewöhnlich durch Vermischen von anders gefärbten Anstrichpigmenten mit den weissen Pigmenten erhalten. Alle anorganischen und organischen Pigmente, Pigmentlaken, unlösliche Farbstoffe sowie andere dauerhafte Färbematerialien, welche in üblicher Weise zur Formulierung von dauerhaften Aussenanstrichen, Firnissen, Öllackfarben und Lacken eingesetzt werden, können zur Pigmentierung

209887/0978

- 7 -

der erfindungsgemäßen Anstrichklassen verwendet werden. Typische weiße deckende Pigmente sind folgende: Rutil-Titandioxyd, Anatas-Titandioxyd, Zinkoxyd, gehärtet Zinkoxyd, Zinksulfid, Bleititanat, Antimonoxyd, Zirkonoxyd, Bleiweiss, basisches Bleisilikat, Lithopone, titaniertes Lithopone, Titan/Barium-Pigment, Titan/Calcium-Pigment sowie Titan/Magnesium-Pigment. Die Titandioxyd-Pigmente werden gewöhnlich bevorzugt.

Wenn auch die erwähnte Pigmentierung nur unter Verwendung von deckenden Grundierungspigmenten durchgeführt werden kann, so ist es dennoch in wirtschaftlicher Hinsicht unzweckmäßig, nur Grundierungspigmente in den angegebenen hohen Pigmentvolumenkonzentrationen zu verwenden. Es ist übliche Praxis bei der Formulierung von Anstrichen, die Gesamtmenge an Pigment, die gewöhnlich aus deckenden Grundierungspigmenten besteht, mit bekannten Pigmentverstreckungsmitteln zu verstrecken, wie beispielsweise Calciumcarbonat, Gilders Weiss, Talk, Baryten, Magnesiumsilikaten, Aluminiumsilikaten, Diatomenerde, Ton, Asbestin, Kieselerde und Glimmer. Die relativen Mengen des Grundierungsweiss-Pigmentes sowie des Pigmentverstreckungsmittels in der Pigmentmischung kann erheblich variieren, gewöhnlich liegt jedoch das deckende Grundierungspigment in einer Pigmentvolumenkonzentration vor, welche die angestrebte Anstrichdeckkraft ermöglicht, wobei das Verstreckungspigment in einer solchen Menge zugegen ist, die dem Anstrich die gewünschte Gesamtpigment-Volumenkonzentration verleiht. Grundierungspigmente und Verstreckungspigmente besitzen wechselnde Dichten, gewöhnlich weisen jedoch weiße Hausanstriche sowie leichte Tönungen derartiger Anstriche eine solche Pigmentzusammensetzung auf, dass das Verstreckungspigment in einer Gewichtsmenge von 0,4 - 4 Teilen pro Teil des deckenden Grundierungspigments vorliegt.

Die Pigmente können in dem wässrigen Anstrichvehikel unter Anwendung einer der bekannten Methoden der Pigmentdispergierung in Anstrichformulierungen dispergiert werden, beispielsweise durch Verarbeiten in einem Walzenmischer, in einer Kugel- oder Rohrmühle mit Kieselsteinfüllung, durch Sandvermahlung (vgl. US-PS 2 581 414), durch Anwendung einer Schaufelmischer-Dispergierungsmethode, durch Verwendung eines Werner-Pfleiderer- "Teig"-Mischers oder durch Anwendung einer anderen Pigmentpastierungsmethode. Die Pigmentmasse wird vorzugsweise in Gegenwart eines wasserlöslichen und quellbaren kolloidalen Füllstoffes sowie eines grenzflächenaktiven Hilfsmittels zusätzlich zu den grenzflächenaktiven Mitteln, die zur Stabilisierung der Polymerdispersionen vorliegen, dispergiert. Das grenzflächenaktive Hilfsmittel zur Dispergierung der Pigmentmasse kann nicht-ionisch, anionisch oder kationisch sein und ist vorzugsweise wasserlöslich. Die Auswahl dieses die Dispergierung erleichternden grenzflächenaktiven Mittels hängt von der Verträglichkeit und der Nichtreakтивität mit den grenzflächenaktiven Mitteln ab, welche die Polymerdispersion stabilisieren. Das grenzflächenaktive Mittel zum Dispergieren der Pigmentmasse kann d. gleiche Mittel sein, das zum Stabilisieren des Polymeren dient. Gewöhnlich ist eine Konzentration von bis zu 2 % des die Pigmentdispergierung unterstützenden grenzflächenaktiven Hilfsmittels, bezogen auf das Gewicht der Pigmentmasse, ausreichend, wobei die bevorzugte Konzentration zwischen 0,1 und 1 %, bezogen auf die angegebene Basis, liegt. Es ist vorzuziehen, wenn die Gesamtmenge an grenzflächenaktivem Mittel zur Dispergierung des Pigmentes und der grenzflächenaktiven Mittel zur Stabilisierung des Polymeren 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerfeststoffe, nicht übersteigt.

Die rheologischen Eigenschaften des Anstrichmittels können je nach der beabsichtigten Verwendung variiert werden. Das

- 9 -

Vorliegen von gebundenen Carbonsäure-Einheiten in den Acryl-ester-Copolymeren trägt zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften bei, insbesondere dann, wenn carboxyliche Substituenten mit Ammoniumhydroxyd unter Bildung des Ammonium-carboxylats des Ester-Copolymeren umgesetzt werden. Das wässrige Dispersionsanstrichmittel wird gewöhnlich unter Verwendung von Ammoniumhydroxyd auf einen alkalischen pH-Bereich zwischen 7,5 und 10 eingestellt.

Eine andere geeignete Hilfskomponente, die vorzugsweise in der wässrigen Dispersionsanstrichmasse verwendet wird, ist ein flüchtiges wasserlösliches organisches Antigefriermittel, welches dem wässrigen Anstrichmittel die erforderliche Gefrier-Auftau-Stabilität verleiht. Äthylenglykol ist besonders für diesen Zweck geeignet, und zwar in Konzentrationen von bis zu ungefähr 5 Gewichts-%, bezogen auf die gesamte Masse. Andere Glykole und Polyglykole können für diesen Zweck verwendet werden.

Wässrige Dispersionsanstrichmassen, welche grenzflächenaktive Mittel enthalten, schäumen gewöhnlich, sofern nicht darauf geachtet wird, dass nicht-schäumende grenzflächenaktive Mittel verwendet werden. Antischäummittel werden gewöhnlich wässrigen Anstrichformulierungen zugesetzt, um die Schaumbildung auf ein Minimum herabzudrücken. Hochsiedende Alkohole, Polyglykole, Silikonflüssigkeiten sowie andere Antischäummittel können der Zubereitung als Hilfskomponente zugesetzt werden.

Wie im Falle von üblichen Anstrichmitteln und Öllacken, die aus trocknenden Ölen und Alkydharzen formuliert werden, können die Anstriche, die aus der erfindungsgemäßen Masse erhalten werden, durch Pilze angegriffen werden, so dass es ferner zweckmäßig ist, ein Schutzmittel oder ein fungizides Mit-

- 10 -

tel dem Anstrichmittel zuzumengen. Man kann jedes der bekannten Schutzmittel einsetzen, das in Anstrichformulierungen verwendet wird, und zwar in den üblichen geringen wirksamen Mengen. Phenylquecksilberchlorat sowie andere Phenylquecksilber-fungizide eignen sich besonders in aktiven Konzentrationen von 0,05 ~ 0,3 Gewichts-%, bezogen auf die Zubereitung.

Die erfundungsgemäßen Anstrichmassen sind gewöhnlich derartig flexibel, dass eine zusätzliche Weichmachung der Polymerpolymer-mischung unnötig ist. Man kann jedoch Weichmacher der Masse in kleineren Mengen von bis zu 10 Gewichts-%, bezogen auf das Polymere, und vorzugsweise in einer Menge von nicht mehr als 5 % zusetzen. Nicht-flüchtige Fatty-acidweichmacher, beispielsweise die Phosphate, z.B. Tricresylphosphat, sowie die Phthalate, beispielsweise Dibutylphthalat, oder die polymeren Polyester- oder Alkydweichmacher können verwendet werden.

Wenig auch der Gesamtgehalt an nicht-flüchtigen Bestandteilen der wässrigen Dispersionsanstrichmasse, der gewöhnlich als der Feststoffgehalt bezeichnet wird, erheblich schwanken kann, so ist es dennoch zweckmäßig, wenn der Gehalt an nicht-flüchtiger Bestandteilen wenigstens 30 Gewichts-% beträgt, damit eine vernünftige Menge des Anstriches auf die jeweilige Fläche aufgebracht werden kann. Das wässrige Anstrichmittel lässt sich in zufriedenstellender Weise mit einem Gehalt an nicht-flüchtigen Bestandteilen von bis zu 70 % formulieren, bei dieser Konzentration ist jedoch gewöhnlich ein Verdünnen mit Wasser erforderlich, damit das Anstrichmittel in zufriedenstellender Weise aufgebracht werden kann. Der bevorzugte Gehalt an nicht-flüchtiger Bestandteilen schwankt von ungefähr 40 - 60 Gewichts-%.

Die Viskosität der wässrigen Dispersionsanstrichmasse kann ebenfalls erheblich schwanken. Eine Sturm-Viskosität von

ungefähr 70 - 100 KU bei 25°C ist zweckmäßig, um das Anstrichmittel einfach aufpinseln zu können. Diese Viskosität ist jedoch keine kritische Eigenschaft, da das Anstrichmittel unter Verwendung von die Thixotropie steuernden Mitteln weiter modifiziert werden kann. Diese Mittel dienen dazu, einerseits ein Abtropfen zu verhindern und andererseits ein einfaches Aufpinseln zu ermöglichen.

Zur Herstellung von Anstrichen auf Wasserbasis werden vorzugsweise Formulierungen verwendet, die im Rahmen der Werte in der folgenden Tabelle liegen, wobei die Prozentsätze den Feststoffgehalt angeben.

<u>Material</u>	<u>Gewichts-%</u>
Wässriges dispergiertes Acrylester-Polymeres	10-30
Pigmentmasse	15-55
Der Stabilisierung und Dispergierung dienende grenzflächenaktive Mittel	0,1-2,5
Füllmittel oder die Rheologie steuernde Mittel - NVP/ÄA-Copolymeres	0,1-5,0
Antigefriermittel, beispielsweise Athylenglykol	0-5
Antischäumungsmittel, beispielsweise Polypropylenglykol	0-2
Fungizides Schutzmittel, beispielsweise Phenylquecksilbersalz	0-1,0
Ammoniumhydroxyd, bis zu einem pH-Wert von 7,5 - 10	
Wasser, Rest zur Einstellung von 100	

Die Pigmentvolumenkonzentration schwankt vorzugsweise zwischen 15 und 65 %. Die Gesamtmenge an grenzflächenaktiven Mitteln zur Bewirkung der Dispergierung und Stabilisierung liegt in einer Menge von nicht mehr als 10 %, bezogen auf das Gewicht des dispergierten wasserunlöslichen Acrylesterpolymeren.

- 12 -

Die neuen Zubereitungen sind insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von sogenannten "Satinanstrichmitteln" und Hochglanzanstrichmitteln interessant. Sie eignen sich andererseits zum Überziehen von Papier, Textilprodukten und Leder.

Die Fliess- und Verlaufeigenschaften der Überzugsmassen können unter Verwendung einer Vorrichtung mit einer wendelförmigen Wicklung aus einem feinen Draht mit einem Durchmesser von 0,5 mm, wobei benachbarte Wicklungen 2 mm voneinander entfernt sind, bestimmt werden. Ein flüssiger Film des Anstrichproduktes wird auf einer Glasplatte in einer bestimmten Dicke, beispielsweise in einer Dicke von 5 u, ausgebreitet. Die wendelförmige Drahtspule wird durch den Überzug gezogen und übt die gleiche Wirkung wie ein Pinsel aus, mit dem Unterschied, dass die Abstände zwischen den Bürsten (welche in diesem Falle die Wicklungen der Wendel sind) genau definiert sind. Die von der Wendel in dem Anstrichmittelfilm gebildeten Schlieren bleiben sichtbar oder verschwinden während des Trocknens, beispielsweise während einer Zeitspanne von 30 Minuten bei 25°C, und zwar je nach den Fliess- und Verlauf-eigenschaften des Anstrichmittels. Durch die Zahl 1 werden die besten Fliess- und Verlaufeigenschaften gekennzeichnet. Es handelt sich dabei um den Fall, dass die Schlieren beim Trocknen vollständig verschwinden. Der Wert 2 benotet den Fall, dass 70 % der Schlieren beim Trocknen verschwinden. Der Wert 3 wird dann vergeben, wenn nur 30 % der Schlieren verschwinden, während der Wert 4 angibt, dass alle Schlieren beim Trocknen zurückbleiben. Der Wert 1 gibt daher ausgezeichnete Fliess- und Verlaufeigenschaften des Anstrichproduktes wieder, der Wert 4 entspricht sehr schlechten Verlauf-eigenschaften.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teil- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

209887/0978

Beispiel 1

Zu 100 Teilen einer wässrigen Dispersion (pH 7,5 - 9) aus 50 % eines Emulsionscopolymeren aus 47 % n-Butylacrylat (BA), 49 % Styrol (S), 2,5 % Methylmethacrylat (MMA), 2,5 % Acrylamid (AM), hergestellt in üblicher Weise, wobei als Emulgiermittel 0,1 Teil eines Kondensationsproduktes aus 4 Mol Äthyleneoxyd und 1 Mol tert.-Octylphenol verwendet wird und die durchschnittliche Teilchengrösse ungefähr 0,4 μ beträgt, werden 10 Teile einer wässrigen Lösung zugesetzt, die 30 % eines Copolymeren aus 80 Teilen NVP und 20 Teilen Äthylacrylat (ÄA) (K-Wert = 84) enthält. Die erhaltene Dispersion wird mit einer Pigmentdispersion unter Bildung eines Anstrichmittels formuliert. Nach einer gründlichen Homogenisierung erhält man ein stabiles Anstrichprodukt, das einfach zu lagern ist und sich für hochglänzende Anstriche eignet. Es besitzt ausgezeichnete Fliess- und Verlaufeigenschaften, da bei der Durchführung des Wendeltestes die Benotung 1 vergeben werden kann.

Vergleichsbeispiel a)

Das Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch das NVP/ÄA-Copolymeren weggelassen wird. Das auf diese Weise erhaltene Anstrichprodukt kann mit 1 bewertet werden, seine Viskosität ist jedoch zu gering.

Vergleichsbeispiel b)

Das Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch das NVP/ÄA-Copolymeren durch eine entsprechende Menge an Hydroxyäthylzellulose ersetzt wird. Das erhaltene Anstrichmittel entspricht den Bewertungen 2 - 3.

Beispiel 2

30 Teile einer wässrigen Dispersion, die 50 % eines Copolymeren aus 40 % n-Butylacrylat, 48 % Styrol, 1,5 % Acrylsäure,

1,5 % Methacrylamid enthält, wobei die durchschnittliche Teilchengröße $0,3 \mu$ beträgt, und das Copolymer durch Emulsionscopolymerisation unter Verwendung eines Persulfatinitiators hergestellt worden ist, wobei jedoch weniger als 0,1 %, bezogen auf die Monomeren, des gemäß Beispiel 1 eingesetzten Emulgiermittels verwendet werden, wird mit 61 Teilen Wasser vermischt, das 0,1 Teile NaOH enthält. Dann werden 100 Teile Kaolin 0,3 Teile Natriumpolyacrylat (Dispergierungsmittel), 10 Teile einer 30 %igen wässrigen Lösung eines Copolymeren aus 70 Teilen NVP und 30 Teilen Äthylacrylat mit einem K-Wert von 107 zugesetzt. Nachdem die Mischung mit hoher Geschwindigkeit homogenisiert worden ist, erhält man eine sehr fluide Masse, die sich besonders zum Beschichten von Papier eignet. Die Bewertung beträgt 1 - 2.

Vergleichsbeispiel c)

Es wird die in Beispiel 2 beschriebene Arbeitsweise eingehalten, wobei jedoch die Lösung des NVP/AA-Copolymeren durch 20 Teile einer Lösung von 2 % Methylzellulose ersetzt wird. Man erhält eine klumpige Überzursmasse, die mit 4 bewertet wird.

Beispiel 3

100 Teile einer wässrigen Dispersion, die 46 % eines Copolymeren aus 27 % MMA, 20 % Vinylacetat und 53 % AA enthält, wobei die durchschnittliche Teilchengröße $0,3 \mu$ beträgt, hergestellt durch Emulsionscopolymerisation nach dem Verfahren von Beispiel 1 d) der US-PS 3 083 172, werden mit 0,5 Teilen einer 1,0 n-Lösung von NaOH und 75 Teilen einer Mischung aus 50 Teilen Rutil, 15 Teilen einer Lösung, die 2 % Natriumpolyphosphat enthält, sowie 10 Teilen einer Lösung, die 30 % eines Copolymeren aus 65 Teilen NVP und 35 Teilen AA mit einem K-Wert von 108 enthält, vermischt. Dann werden 0,5 Teile eines im Handel erhältlichen Silikon-Antischäumungsmittels zugesetzt. Nach einer kräftigen Homogenisierung erhält man ein Anstrichprodukt

das sich leicht lagern lässt und für die Formulierung von Hochglanzanstrichen geeignet ist. Die Bewertung beträgt 1.

Vergleichsbeispiel d)

Das Beispiel 3 wird wiederholt, wobei die 10 Teile der NVP-Copolymerenlösung entweder durch

- 20 Teile einer wässrigen Lösung, die 2 % Methylzellulose enthält,
- 25 Teile einer wässrigen Lösung, die 4 % Hydroxyäthylzellulose enthält, oder
- 10 Teile einer wässrigen Lösung, die 8 % Ammoniumpolyacrylat enthält, ersetzt werden.

Man erhält in jedem Falle ein Anstrichprodukt, das mit 2 - 3 bewertet wird.

Beispiel 4

Zwei Innenanstrichmassen A und B werden in der Weise hergestellt, dass während einer Zeitspanne von ungefähr 15 Minuten in einer Cowles-Auflösungsvorrichtung eine Mischung aus den ersten vier Materialien, die in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind, vermahlen wird, worauf die Mischung mit den restlichen Bestandteilen vermischt wird, wobei gerührt wird.

	<u>Anstrichmittel A</u>	<u>Anstrichmittel B</u>
Natriumsalz eines Copolymeren aus Diisobutylen und Maleinsäure-anhydrid mit einem Molverhältnis von 1:1	4,9 kg	4,9 kg
Entschäumungsmittel	0,9	0,9
Propyenglykol	30,4	30,4
CO_2	125,0	125,0
Propyenglykol	38,8	38,8

18

2224129

- 16 -

	<u>Anstrich-</u> <u>mittel A</u>	<u>Anstrich-</u> <u>mittel B</u>
Wässrige Dispersion des Ammoniumsalzes eines Emulsionscopolymeren aus 37,5 % Äthylacrylat, 4,5 % Butylacrylat, 56 % Methylmethacrylat und ungefähr 2 % Methacrylicsäure (46,5 %)*	268,2	268,2
Entschäumungsmittel	1,8	1,8
Phenylquecksilber(II)-succinat	0,5	0,5
Butylcellosoive	12,4	12,4
Dicaprylnatriumsulfosuccinat	0,9	0,9
Hydroxyäthylzellulose (Cellosize QP-4400) (2,5)	-	18,1
Copolymeres aus 20 % Äthylacrylat und 80 % N-Vinylpyrrolidinonen (15 %)	15,4	-
Wasser	12,8	10,0

*Teilchengröße (90 %: 0,35 µ ± 0,04 µ
10 %: 0,16 µ)

Die Viskosität sowie die Fließeigenschaften und der Gehalt an Eindickungsmittel des Anstrichmittels sind wie folgt:

	<u>Anstrich-</u> <u>mittel A</u>	<u>Anstrich-</u> <u>mittel B</u>
Anfängliche Krebseinheiten (KU)	68	68
Ausgeglichene KU	72	77
ICI-Viskosität	1,45	1,05
Fließen und Verlaufen beim Aufbringen mittels eines Pinsels	VG+	G
Trockenes Eindickungsmittel, lbs./100 gal.	5,1	1,0

209882/0978

2

2224129

- 17 -

Patentanspruch

Pigmentierte Überzugsmasse auf der Basis einer wässrigen Dispersion eines Acrylesterpolymeren, die ein Pigment oder Pigmente in üblichen Mengen und eines oder mehrere Emulgiermittel enthält, die entweder anionisch und/oder nicht-ionisch sein können und in üblicher Menge vorliegen, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Eindickungsmittel 0,1 - 5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, eines wasserlöslichen Copolymeren aus 55 - 95 Gewichts-% N-Vinylpyrrolidon und 45 - 5 Gewichts-% Äthylacrylat enthält.

209887 / 0978